

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081018

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

A61K 7/11
C08F283/12
C08F293/00

(21)Application number : 11-256261

(71)Applicant : OSAKA ORGANIC CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

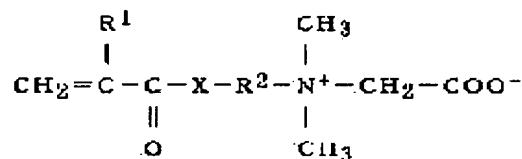
(72)Inventor : DOBASHI KOJI
UCHIYAMA YUUJIROU

(54) HAIRDRESSING BASE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hairdressing base highly adherable to the hair, subject to no flaking phenomena, capable of imparting the hair with good luster, wiriness and especially good slipperiness, and having good set retention.

SOLUTION: This hairdressing base comprises a block copolymer obtained by block copolymerization between monomer components comprising (A) a monomer of the formula (X is an oxygen atom or NH group; R1 is a hydrogen atom or methyl group; R2 is a 2-3C alkylene group) and (B) an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester in the presence of a polysiloxane compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81018

(P2001-81018A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

A 6 1 K 7/11

A 6 1 K 7/11

4 C 0 8 3

C 0 8 F 283/12

C 0 8 F 283/12

4 J 0 2 6

293/00

293/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-256261

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000205638

大阪有機化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号

(72) 発明者 土橋 浩二

大阪府柏原市片山町18-8 大阪有機化学
工業株式会社内

(72) 発明者 内山 雄二郎

大阪府柏原市片山町18-8 大阪有機化学
工業株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 整髪剤用基剤

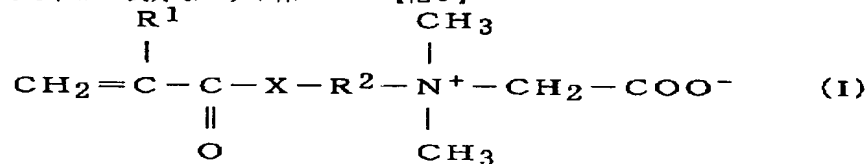
(57) 【要約】

【課題】 毛髪に対する付着性にすぐれ、フレーキング現象を起こさず、毛髪にすぐれた光沢、しなやかさおよびとくにすぐれた滑り感を付与し、かつ良好なセット保

持力を有する整髪剤用基剤を提供すること。

【解決手段】 ポリシロキサン化合物の存在下に、一般式 (I) :

【化9】



(式中、Xは酸素原子またはNH基、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数2~3のアルキレン基を示す) で表わされるモノマー (A) およびエチレン性不飽

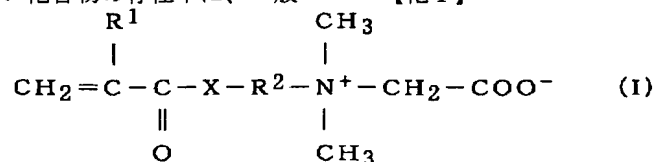
和カルボン酸エステル (B) を含有したモノマー成分をブロック共重合させて得られたブロック共重合体からなる整髪剤用基剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリシロキサン化合物の存在下に、一般

式 (I) :

【化 1】



(式中、Xは酸素原子またはNH基、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数2～3のアルキレン基を示す)で表わされるモノマー (A) およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル (B) を含有したモノマー成分をブロック共重合させて得られたブロック共重合体からなる整髪剤用基剤。

【請求項 2】 ポリシロキサン化合物の量がポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の0.5～25重量%である請求項 1 記載の整髪剤用基剤。

【請求項 3】 ポリシロキサン化合物がアゾ基含有ポリシロキサン化合物である請求項 1 記載の整髪剤用基剤。

【請求項 4】 モノマー (A) の量がポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の20～60重量%である請求項 1 記載の整髪剤用基剤。

【請求項 5】 エチレン性不飽和カルボン酸エステル (B) の量がポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の20～75重量%である請求項 1 記載の整髪剤用基剤。

【請求項 6】 モノマー成分がモノマー (A) およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル (B) と共重合可能なエチレン性不飽和モノマー (C) をポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の0.1～25重量%含有したものである請求項 1 記載の整髪剤用基剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、整髪剤用基剤に関する。さらに詳しくは、毛髪に対する付着性にすぐれ、フレーキング現象を起こさず、毛髪にすぐれた光沢、しなやかさおよびとくにすぐれた滑り感を付与し、かつ良好なセット保持力を有する整髪剤用基剤に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、頭髮に所望の形状を付与するために樹脂で固定するが、かかる頭髮に適用した樹脂を洗髪にて除去するには、整髪用樹脂が水溶性であることが要求される。

【0003】このような整髪用樹脂として、ノニオン系、カチオン系、アニオン系および両性イオン系のものが従来から使用されている。

【0004】しかしながら、前記ノニオン系樹脂は高温多湿下ではセット力に欠け、低湿度下ではフレーキング現象を起こしやすいという問題点を有する。

【0005】前記カチオン系樹脂は毛髪への親和性にはすぐれるものの、ノニオン系樹脂以上に湿度の影響を受けやすく、やはりセット力に乏しいという問題点を有する。

【0006】前記アニオン系樹脂は湿度による影響を受けにくくセット力にすぐれているものの、その反面得られるフィルムが硬く、毛髪への親和性も小さいためにフレーキング現象を起こしやすい。

【0007】前記両性イオン系樹脂、いわゆるベタイン構造を有する両性共重合体系樹脂は、毛髪への親和性や自然な風合いの付与効果にはすぐれているものの、滑り感としなやかさに劣る。そこでこの滑り感としなやかさの改質のために、シリコン油剤を添加する処方がなされているが、一部が溶出したり、毛髪のきしみ感が増したり、べたつき、脂ぎるなどの問題点が生じてしまう。

【0008】そこで現在は、これらの問題点を補うために前記各種樹脂を組み合わせることが試みられており、たとえば特開平9-157339号公報には、ポリシロキサンセグメントとエチレン性不飽和カルボン酸単位を構成成分としたブロック共重合体からなる頭髮化粧料用基剤が提案されているが、すべての問題点を解決し得るすぐれた整髪剤用基剤は未だ得られていないのが現状である。

【0009】

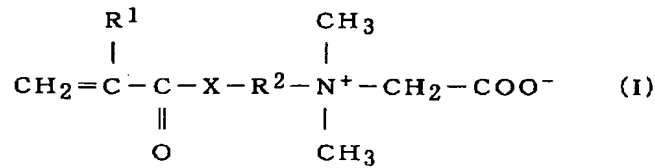
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、毛髪への付着性およびセット保持力が高く、フレーキング現象を起こさず、かつすぐれた光沢、すぐれた滑り感およびしなやかさを毛髪に付与し得る整髪剤用基剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリシロキサン化合物の存在下に、一般式 (I) :

【0011】

【化 2】



【0012】（式中、Xは酸素原子またはNH基、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数2～3のアルキレン基を示す）で表わされるモノマー（A）およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル（B）を含有したモノマー成分をブロック共重合させて得られたブロック共重合体からなる整髪剤用基剤に関する。

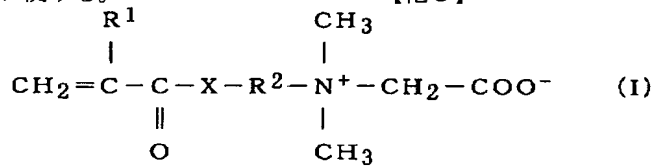
【0013】

【発明の実施の形態】本発明の整髪剤用基剤は、前記したように、ポリシロキサン化合物の存在下に、一般式

(I) :

【0014】

【化3】



【0015】（式中、Xは酸素原子またはNH基、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数2～3のアルキレン基を示す）で表わされるモノマー（A）およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル（B）を含有したモノマー成分をブロック共重合させて得られたブロック共重合体からなるものである。

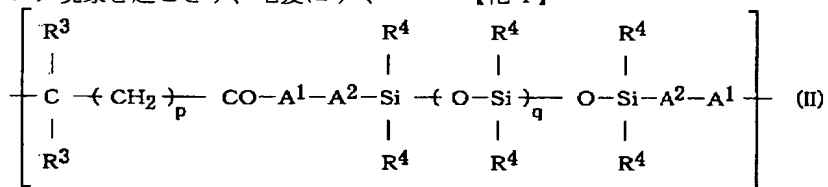
【0016】このように、本発明の整髪剤用基剤は特定のブロック共重合体からなるものであるので、従来の各種整髪剤用樹脂の問題点が解決され、毛髪に対する付着性にすぐれ、フレーキング現象を起こさず、毛髪にすぐ

れた光沢、しなやかさおよびとくにすぐれた滑り感を付与し、かつ良好なセット保持力を有するのである。

【0017】本発明に用いられるブロック共重合体を得るには、ポリシロキサン化合物の存在下にブロック共重合が行なわれる。前記ポリシロキサン化合物としては、たとえばアゾ基含有ポリシロキサン化合物が好ましく例示される。該アゾ基含有ポリシロキサン化合物の代表例としては、たとえば一般式 (II) :

【0018】

【化4】

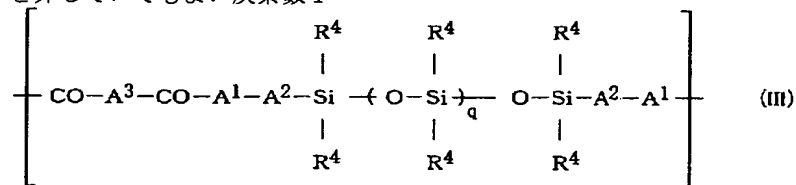


【0019】（式中、R³は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはシアノ基（ただし、2つのR³は同一であってもよく、異なっているもよい）、R⁴は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロアルキル基またはアリール基（ただし、6つのR⁴は同一であってもよく、異なっているもよい）、A¹はNHまたはO、A²は酸素原子を介していてもよい炭素数1～

6のアルキレン基、pは0または1～6の整数、qは0または1～200の整数を示す）で表わされる繰り返し単位を有するポリシロキサン化合物、該一般式 (II) で表わされる繰り返し単位と一般式 (III) :

【0020】

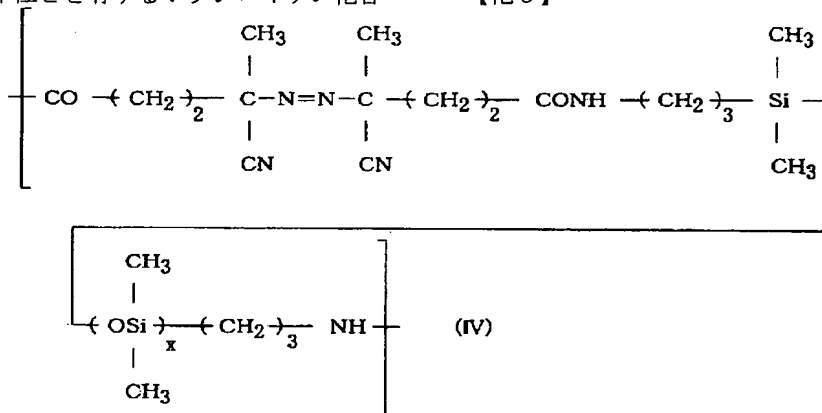
【化5】



【0021】（式中、-CO-A³-CO-はマロン酸残基、コハク酸残基、グルタル酸残基、アジピン酸残基、セバシン酸残基、フタル酸残基、イソフタル酸残

基、テレフタル酸残基、ピメリン酸残基、スベリン酸残基、アゼライン酸残基、フマル酸残基、マレイン酸残基、イタコン酸残基、リンゴ酸残基、シトラコン酸残

基、メサコン酸残基、1, 4-ナフタレンジカルボン酸残基、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸残基などの二塩基酸残基、 R^4 、 A^1 、 A^2 および q は前記と同じ)で表わされる繰り返し単位とを有するポリシロキサン化合



【0023】で表わされる繰り返し単位を6~8有する化合物(数平均分子量:30000~40000、セグメント分子量:約5000、和光純薬工業(株)製、以下、化合物(S-1)という)、前記式(IV)で表わされる繰り返し単位を7~9有する化合物(数平均分子量:70000~90000、セグメント分子量:約10000、和光純薬工業(株)製、以下、化合物(S-2)という)などがあげられる。

【0024】前記ポリシロキサン化合物の量は、あまりにも少ない場合には、得られるブロック共重合体のフィルムが光沢、しなやかさおよび滑り感が乏しくなるなどの問題を生じるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の0.5重量%以上、好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上となるように調整することが望ましい。一方、ポリシロキサン化合物の量は、あまりにも多い場合には、毛髪の設定保持力が低下し、ブロック共重合体の整髪剤として必要な洗髪性がいじりくく低下するおそれがあるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の25重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは18重量%以下となるように調整することが望ましい。

【0025】本発明に用いられるモノマー(A)は、前記したように、一般式(I)で表わされるベタイン構造を有する両性モノマーで、得られる整髪剤用基剤に水溶性および毛髪への親和性を付与し、密着性を向上させる成分である。

【0026】なお、モノマー(A)を表わす一般式(I)において、ブロック共重合反応中にエステル交換などの副反応を受けにくいという点から、 R^1 はメチル基であることが好ましい。

【0027】前記モノマー(A)の具体例としては、たとえばN-(メタ)アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン、N-(メタ)アクリロイルアミドプロピル-

物などがあげられ、その具体例としては、たとえば式(IV) :

【0022】

【化6】

N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタインなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

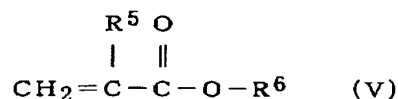
【0028】モノマー(A)の量は、あまりにも少ない場合には、得られるブロック共重合体のフィルムが水に難溶で、洗髪の際に洗浄除去が困難となる可能性が高いうえ、両性樹脂の特徴である毛髪への親和性が付与されず、その結果フレーキング現象の発生、帯電防止効果の低下、自然な風合いの低下などの問題が生じるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の20重量%以上、好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上となるように調整することが望ましい。一方、モノマー(A)の量は、あまりにも多い場合には、得られるブロック共重合体のフィルムがブロッキング感を示し、毛髪の設定保持力も低下し、またエアゾール用として使用する場合、現在広範に使用されている天然ガスへの溶解性がいじりくく低下するおそれがあるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の60重量%以下、好ましくは55重量%以下、さらに好ましくは53重量%以下となるように調整することが望ましい。

【0029】本発明に用いられるエチレン性不飽和カルボン酸エステル(B)(以下、モノマー(B)という)は、得られるブロック共重合体のフィルムに適度の耐湿性を付与し、高湿度下での設定保持力を向上させるための成分である。

【0030】前記モノマー(B)としては、たとえば一般式(V) :

【0031】

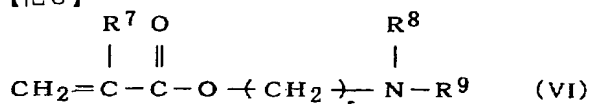
【化7】



【0032】(式中、R⁵は水素原子またはメチル基、R⁶は直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素数1～18のアルキル基を示す)で表わされるアルキル(メタ)アクリレート;一般式(VI):

【0033】

【化8】



【0034】(式中、R⁷は水素原子またはメチル基、R⁸およびR⁹はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基(ただし、R⁸およびR⁹は同時に水素原子ではない)、rは1～3の整数を示す)で表わされるアミノアルキル(メタ)アクリレート;該アミノアルキル(メタ)アクリレートの4級化物などがあげられる。

【0035】なお、前記一般式(V)において、得られるブロック共重合体のフィルムの柔軟性を向上させ、フレーキング現象の発生を抑制するといった効果を充分に発現し得るという点から、アルキル基の炭素数は4～18であることが好ましい。また、得られるブロック共重合体のフィルムの水溶性を微妙にコントロールするため、重合前または重合後に酸中和することで、ブロック共重合体の水溶性に変化を与えるアミノアルキル(メタ)アクリレートおよびその4級化物を好適に使用することができる。

【0036】前記モノマー(B)の具体例としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート;N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート;これらアミノアルキル(メタ)アクリレートの4級化物などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0037】モノマー(B)の量は、あまりにも少ない場合には、得られるブロック共重合体のフィルムの耐湿性が低下し、セット保持力が弱くなるなどの問題が生じるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の20重量%以上、好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上となるように調整することが望ましい。一方、モノマー(B)の量は、あまりにも多い場合には、得られるブロック共重合体のフィルムが水に難溶となり、洗髪時の洗浄除去が困難になるなどの問題が生じるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の75重量%以下、好ましくは70重量%

以下、さらに好ましくは65重量%以下となるように調整することが望ましい。

【0038】本発明の整髪剤用基剤は、前記したように、モノマー(A)およびモノマー(B)を含有したモノマー成分をポリシロキサン化合物の存在下でブロック共重合させて得られたブロック共重合体からなるものであるが、本発明においては、これらモノマー(A)およびモノマー(B)の他にも、モノマー成分として、これらモノマー(A)およびモノマー(B)と共重合可能なエチレン性不飽和モノマー(C)を用いることができる。

【0039】本発明に用いられるモノマー(C)は、得られるブロック共重合体のフィルムに適度の柔軟性および適度の硬度を付与して感触を変化させ得る成分である。

【0040】モノマー(C)の具体例としては、たとえばN-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、酢酸ビニル、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、tert-ブチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0041】モノマー(C)の量は、あまりにも少ない場合には、かかるモノマー(C)を用いた効果をほとんど確認することができないので、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の0.1重量%以上、好ましくは2重量%以上となるように調整することが望ましい。一方、モノマー(C)の量は、あまりにも多い場合には、高湿度下でのセット保持力にすぐれ、しかも頭髮との親和性にすぐれた自然で強力なセット性を有する整髪剤用基剤を得るのが困難となる傾向があるため、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量の25重量%以下、好ましくは20重量%以下となるように調整することが望ましい。

【0042】本発明の整髪剤用基剤を構成するブロック共重合体は、前記ポリシロキサン化合物と前記モノマー(A)、モノマー(B)および必要に応じてモノマー(C)を含有したモノマー成分との所望量を調整し、水や有機溶媒中で、ポリシロキサン化合物の存在下に、モノマー成分をブロック共重合させることによって得ることができる。

【0043】前記有機溶媒としては、たとえばn-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素類;酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類;アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン類;ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類;炭素数が1～4の脂肪族1～4価アルコール;エチルセロソルブ、ブチ

ルセロソルブ、ジオキサン、ジメチルホルムアミドなどがあげられるが、これらのなかでは1~2価アルコールが化粧品原料として扱ううえでとくに望ましい。

【0044】前記1価アルコールの具体例としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどがあげられる。また2価アルコールの具体例としては、たとえばプロピレングリコールなどがあげられる。

【0045】また本発明の整髪剤用基剤は、人体の皮膚に付着することがあるので、安全性を考慮すれば、前記有機溶媒のなかではエタノールおよびイソプロパノール

【0046】ブロック共重合に際しては、前記水または有機溶媒は、ポリシロキサン化合物とモノマー成分との混合物の濃度が10~70重量%程度となるように調整して用いることが望ましい。なお、前記混合物の濃度が50重量%をこえる場合には、混合物を分割して徐々に添加し、ブロック共重合を行なうことが、急激な重合熱の発生を抑制し、安全に重合を行なううえで望ましい。

【0047】前記ブロック共重合の方法としては、たとえば溶液重合、懸濁重合、乳化重合などがあげられる。本発明においては、モノマー(A)、モノマー(B)および必要に応じてモノマー(C)の所望量を調整して水や有機溶媒に溶解させ、ポリシロキサン化合物を添加し、必要に応じて重合開始剤を添加し、チッ素ガスなどの不活性ガス気流下で加熱しながら攪拌することによりブロック共重合を行なうことができる。

【0048】前記重合開始剤としては、一般にラジカル重合開始剤として用いられているものであればとくに限定はなく、その具体例としては、たとえば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ系化合物などがあげられる。なお本発明においては、たとえばアミノ基含有モノマーを用いる場合があり、過酸化重合開始剤特有の望ましくないレドックス分解を防止し得るという点から、アゾ系化合物を用いることが望ましい。

【0049】ブロック共重合時の重合温度は、低すぎるとたとえばポリシロキサン化合物としてアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いた場合に、アゾ基の分解が少ないため重合の進行が遅くなり、また高すぎるとたとえば前記アゾ基の分解が多くなるため重合の制御が困難になるという問題が生じるので、通常20~150℃、好ましくは40~120℃の範囲で選択される。とくに、たとえばポリシロキサン化合物としてアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いた場合に、かかるアゾ基含有ポリシロキサン化合物と必要に応じて添加した重合開始剤の10時間半減期温度とすることが好ましく、さらには用いた溶媒の還流温度に近いことが、より再現性の高い重合を行なうことができるので望ましい。

【0050】ブロック共重合時の重合時間は、重合温度

や重合濃度、またはブロック共重合に供する前記ポリシロキサン化合物、モノマー(A)、モノマー(B)およびモノマー(C)の種類などによって異なるが、通常2~36時間の範囲から選択される。重合時間が短すぎる場合、重合が不完全となって未反応のモノマーが残存することがあるため、8時間以上、好ましくは10~36時間とすることが望ましい。

【0051】なお、残存モノマーが存在するか否かは、一般的な手法、たとえばPSDB法などにより、二重結合が存在するか否かを測定することにより確認することができる。

【0052】かくして得られるブロック共重合体の粘度平均分子量は、セット保持力を維持させるという点から、またあまりにも高分子化して洗浄性を損なわないようにするという点から、40000程度以上、好ましくは70000程度以上、また200000程度以下、好ましくは140000程度以下であることが望ましい。

【0053】前記ブロック共重合体をたとえばエタノール、水や、エタノール/天然ガス、エタノール/天然ガス-ジメチルエーテル、エタノール-水/ジメチルエーテルなどに再溶解させ、0.5~10重量%程度の溶液にするなどして本発明の整髪剤用基剤を得ることができる。

【0054】得られた本発明の整髪剤用基剤のpH、水溶性などを微妙にコントロールするために、ブロック共重合体中のアミノ基を酸で中和することができる。使用し得る酸の具体例としては、たとえば塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸および酢酸、乳酸、グリコール酸、クエン酸、アミノ酸などの有機酸があげられる。またその使用量は、皮膚への悪影響を考慮すると、整髪剤用基剤のpHが4未満にならないように調整することが望ましい。

【0055】本発明の整髪剤用基剤は、毛髪に対する付着性にすぐれ、フレーキング現象を起こさず、毛髪にすぐれた光沢、しなやかさおよびとくにすぐれた滑り感を付与し、かつ良好なセット保持力を有するものである。たとえばヘアブロー剤(ヘアミスト)、ヘアムース、ヘアスプレー、ヘアジェルなどとして好適に用いることができる。

【0056】

【実施例】つぎに、本発明の整髪剤用基剤を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0057】実施例1

還流冷却器、温度計、チッ素ガス導入管および攪拌装置を取り付けた500ml容の5つ口フラスコに、メタクリロイルオキシエチレンジメチルアンモニウムカルボキシメチルベタイン40重量部(以下、部という)、ジメチルアミノエチルメタクリレート27部、ステアシルアクリレート12部、アルキルメタクリレート(デシルメ

タクリレート：ドデシルメタクリレート≒1：1（重量比）の混合物）15部、乳酸25モル%（ジメチルアミノエチルメタクリレート中のアミノ基全量に対して）および無水エタノールを入れて30重量%溶液とした。これに化合物（S-1）6部の30重量%イソプロパノール溶液および2，2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNという）30ppm（ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量に対して）を加えた。なおAIBNの量は、ポリシロキサン化合物のAIBN換算量とAIBN添加量との合計が最終的に2000ppmとなるように調整したものである。

【0058】について、これらの混合物溶液をチッ素ガス気流下に攪拌しながら、80℃で加熱還流して重合を開始した。重合開始5時間後にAIBN900ppm（ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量に対して）を追添し、さらに4時間重合させて反応を完結させ、この反応溶液をn-ヘキサン中に滴下し、ブロック共重合体を析出させた。析出物をろ取し、n-ヘキサンにて洗浄後、60℃で3時間減圧乾燥し、ブロック共重合体を得た。

【0059】得られたブロック共重合体の収率は77.5%であり、粘度平均分子量は108000であった。

【0060】この乾燥させたブロック共重合体をエタノールに再溶解させて30重量%溶液となるように調整し、整髪剤用基剤を得た。得られた整髪剤用基剤を水で10重量倍に希釈したもののpHは7であった。

【0061】実施例2～6

ポリシロキサン化合物およびモノマー成分を表1に示すように変更したほかは、実施例1と同様にしてブロック共重合体を得、整髪剤用基剤を調製した。

【0062】ブロック共重合の際のアミノ基全量に対する酸（乳酸）の使用量（モル%）、ブロック共重合体の粘度平均分子量および整髪剤用基剤（水にて10重量倍に希釈）のpHをあわせて表1に示す。

【0063】実施例7

還流冷却器、温度計、チッ素ガス導入管および攪拌装置を取り付けた500ml容の5つ口フラスコに、メタクリロイルオキシエチレンジメチルアンモニウムカルボキシメチルベタイン40部、ジメチルアミノエチルメタクリレート27部、ステアリルアクリレート12部、アルキルメタクリレート（デシルメタクリレート：ドデシルメタクリレート≒1：1（重量比）の混合物）16部、乳酸25モル%（ジメチルアミノエチルメタクリレート中のアミノ基全量に対して）、無水エタノールおよび無水イソプロパノールを入れて30.8重量%溶液とした。これに化合物（S-2）5部の20重量%イソプロパノール溶液およびAIBN1015ppm（ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量に対して）を加えた。なおAIBNの量は、ポリシロキサン化合物のAIBN換算量とAIBN添加量との合計が最終的に20

00ppmとなるように調整したものである。また反応溶媒は、無水エタノール：無水イソプロパノール=7：3（重量比）となるようにした。

【0064】について、これらの混合物溶液をチッ素ガス気流下に攪拌しながら、80℃で加熱還流して重合を開始した。重合開始5時間後にAIBN900ppm（ポリシロキサン化合物とモノマー成分との合計量に対して）を追添し、さらに4時間重合させて反応を完結させ、この反応溶液をn-ヘキサン中に滴下し、ブロック共重合体を析出させた。析出物をろ取し、n-ヘキサンにて洗浄後、60℃で3時間減圧乾燥し、ブロック共重合体を得た。

【0065】得られたブロック共重合体の収率は67.7%であり、粘度平均分子量は89000であった。

【0066】この乾燥させたブロック共重合体をエタノールに再溶解させて30重量%溶液となるように調整し、整髪剤用基剤を得た。得られた整髪剤用基剤を水で10重量倍に希釈したもののpHは7であった。

【0067】実施例8～9

20 ポリシロキサン化合物およびモノマー成分を表2に示すように変更したほかは、実施例7と同様にしてブロック共重合体を得、整髪剤用基剤を調製した。

【0068】ブロック共重合の際のアミノ基全量に対する酸（乳酸）の使用量（モル%）、ブロック共重合体の粘度平均分子量および整髪剤用基剤（水にて10重量倍に希釈）のpHをあわせて表2に示す。

【0069】実施例10

30 ポリシロキサン化合物およびモノマー成分を表2に示すように変更し、反応溶媒を無水エタノール：無水イソプロパノール=5：5（重量比）となるように変更したほかは、実施例7と同様にしてブロック共重合体を得、整髪剤用基剤を調製した。

【0070】ブロック共重合の際のアミノ基全量に対する酸（乳酸）の使用量（モル%）、ブロック共重合体の粘度平均分子量および整髪剤用基剤（水にて10重量倍に希釈）のpHをあわせて表2に示す。

40 【0071】実施例1～10にて得られた整髪剤用基剤の物性として、外観、水溶性およびエタノールとの相溶性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表3に示す。

【0072】（イ）外観

整髪剤用基剤（30重量%ポリマーエタノール溶液）の外観を目視により観察した。

【0073】（ロ）水溶性

整髪剤用基剤（30重量%ポリマーエタノール溶液）に、液温を25℃に保ちながら精製水を添加して希釈されるか否かを調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0074】（評価基準）

50 A：無限に希釈される。

B：水を添加すると濁りを生じる。

C：水を添加するとポリマーが凝集析出する。

【0075】(ハ) エタノールとの相溶性

整髪剤用基剤（30重量%ポリマーエタノール溶液）に、液温を5～10℃に保ちながらエタノールを添加して希釈されるか否かを調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0076】（評価基準）

A：無限に希釈される。

B：エタノールを添加すると濁りを生じる。

C：エタノールを添加するとポリマーが凝集析出する。

【0077】なお、表1～2中の各略語は以下のことを意味する。

MOEDMB：メタクリロイルオキシエチレンジメチルアンモニウムカルボキシメチルベタイン

MAMPDMB：メタクリロイルアミドプロピルジメチルアンモニウムカルボキシメチルベタイン

AAmPDMB：アクリロイルアミドプロピルジメチルアンモニウムカルボキシメチルベタイン

DMMA：ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMDS：ジメチルアミノエチルメタクリレートジエチ

ル硫酸塩

DMA PMA：ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

DMA PAA：ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

EMA：エチルメタクリレート

BMA：n-ブチルメタクリレート

TBMA：t-ブチルメタクリレート

TBA：t-ブチルアクリレート

SLMA：デシルメタクリレートとドデシルメタクリレートとの混合物（約1：1の重量比）

SMA：ステアリルメタクリレート

HEMA：ヒドロキシエチルメタクリレート

HPA：ヒドロキシプロピルアクリレート

M90G：メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（n=9）

NVP：N-ビニルピロリドン

NVA：N-ビニルアセトアミド

DAAm：ダイアセトンアクリルアミド

TBAAm：t-ブチルアクリルアミド

【0078】

【表1】

表 1

実施例 番号	ポリシロキサン 化合物 (部)	モノマー成分 (部)			アミノ基全量に 対する乳酸の 使用量(モル%)	ブロック共重合体 の粘度平均 分子量	整髪剤用 基剤のpH
		モノマー(A)	モノマー(B)	モノマー(C)			
1	化合物(S-1) (6)	MOEDMB (40)	DMMA (27) SMA (12) SLMA (15)	—	25	108000	7
2	化合物(S-1) (2)	MOEDMB (30)	DMMA (35) EMA (18) SMA (5) SLMA (10)	—	25	95000	7
3	化合物(S-1) (5)	MOEDMB (40)	DMMA (27) SMA (8) SLMA (10)	HEMA (10)	25	99000	7
4	化合物(S-1) (5)	AAmPDMB (40)	DMA PAA (20) TBA (18)	TBAAm (10) HPA (7)	25	90000	7
5	化合物(S-1) (15)	MOEDMB (50)	DMMA (15) SMA (7.5) SLMA (7.5)	DAAm (5)	25	83000	7
6	化合物(S-1) (10)	MAMPDMB (40) AAmPDMB (10)	DMA PMA (15) TBMA (15) SMA (5) SLMA (5)	—	25	87000	7

【0079】

【表2】

表 2

実施例 番号	ポリシロキサン 化合物 (部)	モノマー成分 (部)			アミノ基全量に 対する乳酸の 使用量(モル%)	ブロック共重合体 の粘度平均 分子量	整髪剤用 基剤のpH
		モノマー(A)	モノマー(B)	モノマー(C)			
7	化合物(S-2) (5)	MOEDMB (40)	DMMA (27) SMA (12) SLMA (16)	—	25	89000	7
8	化合物(S-2) (5)	MOEDMB (40)	DMDS (27) SMA (8) SLMA (10)	M90G (10)	—	90000	6
9	化合物(S-1) (4) 化合物(S-2) (2)	MOEDMB (40)	DMMA (20) SMA (6) SLMA (14)	NVP (10) NVA (5)	25	125000	7
10	化合物(S-2) (15)	MOEDMB (45)	DMMA (25) BMA (8) EMA (7)	—	25	80000	7

【0080】

【表3】

表 3

実施例 番号	整髪剤用基剤の物性		
	外 観	水溶性	エタノールとの相溶性
1	無色～淡黄色透明	A	A
2	無色～淡黄色透明	A	A
3	無色～淡黄色透明	A	A
4	無色～淡黄色透明	A	A
5	淡黄色透明	A	A
6	無色～淡黄色透明	A	A
7	無色～淡黄色透明	A	A
8	無色～淡黄色透明	A	A
9	無色～淡黄色透明	A	A
10	無色～淡黄色透明	A	A

【0081】表3に示された結果から、実施例1～10で得られた整髪剤用基剤は、いずれも外観、水溶性およびエタノールとの相溶性にすぐれたものであることがわかる。

【0082】比較例1

N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体（商品名：RAMレジン-1000、大阪有機化学工業（株）製）を用い、ポリマー含量30重量%のエタノール溶液である整髪剤用基剤を調製した。この整髪剤用基剤は高水溶性を示すものであった。

【0083】処方例1～10および比較処方例1

実施例1～10および比較例1で得られた整髪剤用基剤10部にエタノール65部およびイオン交換水25部を添加し、ポリマー含量が3重量%の均一な透明液（ポリ

マー3部、エタノール72部およびイオン交換水25部）を得た。この透明液を100ml容のミストポンプ容器に充填し、噴射口付きの蓋をしてヘアローション整髪剤製品とした。

【0084】得られたヘアローション整髪剤製品を用い、セット保持力、しなやかさおよび形成されたフィルムの物性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表4に示す。

【0085】(イ) セット保持力

長さ25cmの毛髪2gにヘアローション整髪剤1gを均一に塗布し、この毛髪を外形1.2cmのカーラーに巻き、40℃の温風で60分間かけて乾燥した。乾燥後、カーラーから毛髪をはずし、温度30℃、相対湿度90%の雰囲気中に垂直に吊した直後の長さ(L₁(cm))と3時間後の長さ(L₂(cm))とを測定し、カールリテンション(%)を次式から計算した。

カールリテンション (%) = { (25 - L₂) / (25 - L₁) } × 100

【0086】なお、カールリテンションが75%以上のものを合格(表4中、Aと表示)、75%未満のものを不合格(表4中、Bと表示)とした。

【0087】(ロ) しなやかさ

長さ25cmの毛髪2gにヘアローション整髪剤1gを均一に塗布し、市販の櫛で毛並みを整えたのち、40℃の温風で60分間かけて乾燥し、しなやかさを以下の評価基準に基づいて評価した。

【0088】(評価基準)

A:手で触れるとごわつきがなく、自然な感触である。

B:手で触れると少しごわつきがある。

C:手で触れるとごわつきがひどく、かたい感触である。

【0089】(ハ) フィルムの物性

①光沢性

長さ25cmの毛髪2gにヘアローション整髪剤1gを均一に塗布し、40℃の温風で60分間かけて乾燥した。この毛髪的光沢を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0090】(評価基準)

A:非常に光沢がある。

B:若干光沢がある。

C:光沢がない。

【0091】②柔軟性(フレーキング現象の有無の確認)

長さ25cmの毛髪2gにヘアローション整髪剤1gを均一に塗布し、40℃の温風で60分間かけて乾燥した。この毛髪を中心から約1cm間隔のところを指では

さみ、上下に曲げる操作を10回繰り返してコーティングフィルムの変化を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0092】(評価基準)

A:フィルムの剥離は見られない。

B:フィルムが剥離している。

C:曲げた箇所全体が白くなり、粉が飛び散る。

【0093】③平滑性(滑り感)

2.5cm×7.5cmのガラス板上にヘアローション整髪剤0.5gを均一に塗布し、40℃の温風で60分間かけて乾燥した。このフィルム面の感触を指で調べ、平滑性を以下の評価基準に基づいて評価した。

【0094】(評価基準)

A:非常になめらかである。

B:なめらかである。

C:ざらつきがある。

【0095】④洗浄性

2.5cm×7.5cmのガラス板上にヘアローション整髪剤0.5gを均一に塗布し、40℃の温風で60分間かけて乾燥した。このガラス板を40℃、0.2重量%シャンプー含有温水に静置浸漬し、フィルムの溶解状態の経時変化を調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0096】(評価基準)

A:30分間以内に完全に溶解する。

B:40分間以内に完全に溶解する。

C:40分間以後もフィルムが残存する。

【0097】

【表4】

表 4

処方例 番号	整髪剤用基剤の種類 (実施例番号)	ヘアローション整髪剤の物性		フィルムの物性			
		セット保持力	しなやかさ	光沢性	柔軟性	平滑性	洗浄性
1	1	A	A	A	A	A	A
2	2	A	A	A	A	A	A
3	3	A	A	A	A	A	A
4	4	A	A	A	A	A	A
5	5	A	A	A	A	A	A
6	6	A	A	A	A	A	A
7	7	A	A	A	A	A	A
8	8	A	A	A	A	A	A
9	9	A	A	A	A	A	A
10	10	A	A	A	A	A	A
比較 処方例 1	比較例 1	A	B	B	B	B	C

【0098】表4に示された結果から、実施例1～10で得られた整髪剤用基剤からなる処方例1～10のヘアローション整髪剤は、いずれもセット保持力およびしなやかさにすぐれ、形成されたフィルムが光沢性、柔軟性、平滑性および洗浄性に同時にすぐれたものであることがわかる。

【0099】

【発明の効果】本発明の整髪剤用基剤は、整髪剤として必要な特性であるセット保持力、しなやかさ、柔軟性、洗浄性を十分に備えているだけでなく、フレーキング現象の少なさと光沢性および滑り感にもすぐれている。

【0100】また本発明の整髪剤用基剤は、従来のベタイン型両性整髪剤用基剤と同様に、毛髪への親和性が高く、帯電防止効果があり、また自然な風合いを付与することができる。

【0101】さらに本発明の整髪剤用基剤は、水やエタノールなどの各種有機溶剤との相溶性にすぐれたものであるので、たとえばヘアブロー剤（ヘアミスト）、ヘアムース、ヘアスプレー、ヘアジェルなどに用いる場合に、噴霧容器内やエアゾール容器内、またはノズル内でポリマーが凝集析出することがなく、最後まで均一な状態で、安定して噴霧、噴射させることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AC102 AC172 AD091 AD092
AD151 AD152 CC32 DD08
EE07 EE25 FF01
4J026 AB44 BA27 BA39 HA11 HA20
HA22 HA46